

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer:

**0 310 978
A2**

(12)

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 88116279.6

(51)

Int. Cl. 4: **C08L 67/02 , C08K 7/14 ,
/(C08L67/02,51:04,25:12)**

(22)

Anmeldetag: 01.10.88

(30)

Priorität: 07.10.87 DE 3733857

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.89 Patentblatt 89/15

(54)

Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

(71)

Anmelder: **BASF Aktiengesellschaft**
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

(72)

Erfinder: Lausberg, Dietrich, Dr.
Nachtigalstrasse 32a
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Seydl, Wolfgang, Dr.
Virchowstrasse 18
D-6712 Bobenheim-Roxheim(DE)
Erfinder: Knoll, Manfred
Pfrimmstrasse 1
D-6521 Wachenheim(DE)
Erfinder: Seiler, Erhard, Dr.
Erpolzheimer Strasse 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Gutsche, Herbert
Koenigsberger Strasse 4
D-6711 Beindersheim(DE)
Erfinder: Kolm, Peter
Weinstrasse 153
D-6730 Neustadt(DE)

(54)

**Glasfaserverstärkte thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und
Pfropfpolymerisaten.**

(57)

Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyestern (a₁), Pfropfpolymerisaten mit Acrylatkautschuken als Pfropfgrundlage (a₂), Copolymeren aus vinylaromatischen Monomeren und Acrylnitril oder Methacrylnitril (a₃) und Glasfasern (B) zeigen besonders gute mechanische Eigenschaften, wenn der Gehalt an (Meth)acrylnitril in der Komponente a₃, bezogen auf das Gesamtgewicht von a₃ niedriger liegt als der Gehalt der Komponente a₂₂ an (Meth)acrylnitril.

EP 0 310 978 A2

Glasfaserverstärkte thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und Pfpfropfpolymerisaten

Die Erfindung betrifft thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 45 bis 90 Gew.% einer Mischung aus

a₁) 50 bis 80 Gew.% eines Polyesters

a₂) 10 bis 25 Gew.% eines Pfpfropfpolymerisats aufgebaut aus

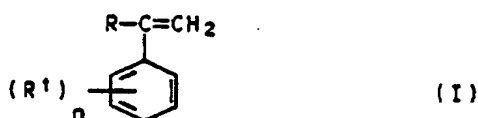
a₂₁) 50 bis 90 Gew.% einer Pfpfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von

a₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.% eines C₂-C₁₀-Alkylacrylats und

a₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen

a₂₂) 10 bis 50 Gew.% einer Pfpfropfaufgabe aus

a₂₂₁) 50 bis 90 Gew.% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen

a₃) 10 bis 25 Gew.% eines Copolymerisats aus

a₃₁) 55 bis 90 Gew.% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

a₃₂) 10 bis 45 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

a₃₃) 0 bis 10 Gew.% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen und

B) 5 bis 50 Gew.% Glasfasern,

mit der Maßgabe, daß der Anteil der Komponente a₃₂), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a₃) um mindestens 5 Gew.% niedriger ist als der Gewichtsanteil der Komponente a₂₂₂), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a₂₂).

Außerdem betrifft die Erfindung die Verwendung derartiger Formmassen zur Herstellung von Formkörpern und Formkörper, die aus den erfindungsgemäßen Formmassen als wesentlichen Komponenten erhältlich sind.

In der DE-B-27 58 497 werden thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und modifizierten Styrol/Acrylnitril (SAN)-Copolymeren beschrieben, wobei als Modifizierungsmittel Acrylester und/oder α-Methylstyrol eingesetzt werden. In den Beispielen werden sogenannte ASA-Polymere als modifizierte SAN-Polymere eingesetzt. Falls in diesen Massen das modifizierte SAN-Polymere die Hauptkomponente darstellt, lassen sich vorteilhaft Folien daraus herstellen. Die mechanischen Eigenschaften sind jedoch insgesamt noch nicht voll zufriedenstellend, insbesondere im Hinblick auf die Schlagzähigkeit und Biegefestigkeit.

Der vorliegenden Erfindung lag daher die Aufgabe zugrunde, thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und Pfpfropfpolymeren zur Verfügung zu stellen, die die vorstehend beschriebenen Nachteile nicht aufweisen.

Diese Aufgabe wird erfindungsgemäß durch die eingangs definierten thermoplastischen Formmassen gelöst.

Als Komponente A enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 45 bis 90, insbesondere 55 bis 90 und besonders bevorzugt 60 bis 85 Gew.% einer Mischung aus

a₁) 50 bis 80 Gew.% eines Polyesters

a₂) 10 bis 25 Gew.% eines Pfpfropfpolymerisats und

a₃) 10 bis 25 Gew.% eines Styrol-(Meth)-Acrylnitril-Copolymerisats.

Die in den erfindungsgemäßen Formmassen enthaltenen Polyester a₁) sind an sich bekannt. Vorzugsweise werden Polyester verwendet, die einen aromatischen Ring in der Hauptkette enthalten. Der aromatische Ring kann auch substituiert sein, z.B. durch Halogene, wie Chlor und Brom und/oder durch C₁-C₄-Alkylgruppen, wie z.B. Methyl-, Ethyl-, i- bzw. n-Propyl- und i- bzw. n- bzw. t-Butylgruppen.

Die Herstellung der Polyester kann durch Reaktion von Dicarbonsäuren, deren Estern oder anderer esterbildender Derivate mit Dihydroxyverbindungen in an sich bekannter Weise erfolgen.

Als Dicarbonsäuren kommen beispielsweise aliphatische und aromatische Dicarbonsäuren in Frage, die auch als Mischung eingesetzt werden können. Nur beispielsweise seien hier Naphthalindicarbonsäuren, Terephthalsäure, Isophthalsäure, Adipinsäure, Azelainsäure, Sebacinsäure, Dodecandisäure und Cyclohexanedicarbonsäuren, Mischungen dieser Carbonsäuren und esterbildende Derivate derselben genannt.

Als Dihydroxyverbindungen werden vorzugsweise Diole mit 2 bis 6 C-Atomen, besonders bevorzugt Ethylenglykol, 1,4-Butandiol, 1,4-Butendiol und 1,6-Hexandiol verwendet; es können jedoch auch 1,4-Hexandiol, 1,4-Cyclohexandiol, 1,4-Di-(hydroxymethyl)cyclohexan, Bisphenol A, Neopentylglykol, Mischungen dieser Diole sowie esterbildende Derivate derselben eingesetzt werden.

Polyester aus Terephthalsäure und einer C₂-C₆-Diolkomponente, wie z.B. Polyethylterephthalat oder Polybutylterephthalat oder deren Mischungen werden besonders bevorzugt.

Die relative Viskosität η_{sp}/c der Polyester, gemessen an einer 0,5 gew.%igen Lösung in einem Phenol/o-Dichlorbenzolgemisch (Gewichtsverhältnis 3:2) bei 25 °C liegt im allgemeinen im Bereich von 1,2 bis 1,8 dl/g.

Der Anteil der Polyester a₁) an der Komponente A beträgt 50 bis 80, vorzugsweise 50 bis 75 und insbesondere 50 bis 70 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponenten a₁) + a₂) + a₃).

Das Ppropfpolymerisat a₂), welches 10 bis 25, insbesondere 12 bis 25, besonders bevorzugt 12 bis 20 Gew.% der Komponente A ausmacht, ist aufgebaut aus

a₂₁) 50 bis 90 Gew.% einer Ppropfgrundlage auf Basis von

a₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.% eines C₂-C₁₀-Alkylacrylats und

a₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen, und

a₂₂) 10 bis 50 Gew.% einer Ppropfaufgabe aus

a₂₂₁) 50 bis 90 Gew.% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen, und

a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen.

a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

Bei der Komponente a₂₁) handelt es sich um ein Elastomeres, welches eine Glasübergangstemperatur von unter -20, insbesondere unter -30 °C aufweist.

Für die Herstellung des Elastomeren werden als Hauptmonomere a₂₁₁) Ester der Acrylsäure mit 2 bis 10 C-Atomen, insbesondere 4 bis 8 C-Atomen eingesetzt. Als besonders bevorzugte Monomere seien hier tert-, iso- und n-Butylacrylat sowie 2-Ethylhexylacrylat genannt, von denen die beiden letztgenannten besonders bevorzugt werden.

Neben diesen Estern der Acrylsäure werden 0,1 bis 5, insbesondere 1 bis 4 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht a₂₁₁ + a₂₁₂, eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen eingesetzt. Von diesen werden difunktionelle Verbindungen, d.h. mit zwei nicht konjugierten Doppelbindungen bevorzugt verwendet. Beispielsweise seien hier Divinylbenzol, Diallylfumarat, Diallylphthalat, Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Tricyclodecenyldiacrylat und Dihydrodicyclopentadienyldiacrylat genannt, von denen die beiden letzten besonders bevorzugt werden.

Verfahren zur Herstellung der Ppropfgrundlage a₂₁) sind an sich bekannt und z.B. in der DE-B 1 260 135 beschrieben. Entsprechende Produkte sind auch kommerziell im Handel erhältlich.

Als besonders vorteilhaft hat sich in einigen Fällen die Herstellung durch Emulsionspolymerisation erwiesen.

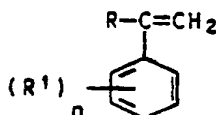
Die genauen Polymerisationsbedingungen, insbesondere Art, Dosierung und Menge des Emulgators werden vorzugsweise so gewählt, daß der Latex des Acrylsäureesters, der zumindest teilweise vernetzt ist, eine mittlere Teilchengröße (Gewichtsmittel d₅₀) im Bereich von etwa 200 bis 700, insbesondere von 250 bis 600 nm aufweist. Vorzugsweise hat der Latex eine enge Teilchengrößenverteilung, d.h. der Quotient

$$Q = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

ist vorzugsweise kleiner als 0,5, insbesondere kleiner als 0,35.

Der Anteil der Pfropfgrundlage a_{21}) am Pfropfpolymerisat a_2) beträgt 50 bis 90, vorzugsweise 55 bis 85 und insbesondere 60 bis 80 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a_2).

Auf die Pfropfgrundlage a_{21}) ist eine Pfropfhülle a_{22}) aufgepfropft, die durch Copolymerisation von a_{221}) 50 bis 90, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 65 bis 80 Gew.% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



wobei R Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen, Wasserstoffatome oder Halogenatome und R' Alkylreste mit 1 bis 8 C-Atomen oder Halogenatome darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat, und

a_{222}) 10 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 20 bis 35 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

a_{223}) 0 bis 10 Gew.% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen

Beispiele für substituierte Styrole sind α -Methylstyrol, p-Methylstyrol, p-Chlorstyrol und p-Chlor- α -Methylstyrol, wovon Styrol und α -Methylstyrol bevorzugt werden.

Die Pfropfhülle a_{22}) kann in einem oder in mehreren, z.B. zwei oder drei, Verfahrensschritten hergestellt werden, die Bruttozusammensetzung bleibt davon unberührt.

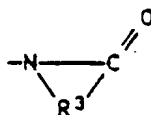
Falls Monomere a_{223}) vorhanden sind, beträgt deren Anteil an der Pfropfhülle a_{22}) 0,1 bis 10, vorzugsweise 0,2 bis 10 und insbesondere 0,5 bis 8 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht von a_{22}).

Beispiele für Monomere a_{223}) sind Methacrylsäureglycidylester, Acrylsäureglycidylester, Allylglycidylether, Vinylglycidylether und Itaconsäureglycidylester, sowie Acrylsäure, Methacrylsäure und ihre Metall-, insbesondere Alkalimetallsalze und Ammoniumsalze, tertiäre Ester von Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Metallsalze des sauren Monoethylesters der Maleinsäure, Fumarsäure, Fumarsäuremonoethylester, Itaconsäure, Vinylbenzoesäure, Vinylphthalsäure, Salze von Fumarsäuremonoethylester, Monoester von Maleinsäure, Fumarsäure und Itaconsäure mit Alkoholen ROH, wobei R bis zu 29 Kohlenstoffatomen aufweist, z.B. Methyl, Propyl, Isopropyl, Butyl, Isobutyl, Hexyl, Cyclohexyl, Octyl, 2-Ethylhexyl, Decyl, Stearyl, Methoxyethyl, Ethoxyethyl und Hydroxyethyl.

Maleinsäureanhydrid und Metallsalze (insbesondere Alkalimetall und Erdalkalimetallsalze) von polymerisierbaren Carbonsäuren weisen zwar keine freien Carboxylgruppen auf, kommen aber in ihrem Verhalten den freien Säuren nahe, so daß sie hier von dem Oberbegriff carboxylgruppenhaltige Monomere mit umfaßt werden sollen.

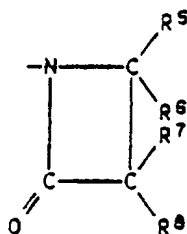
Als zweite Gruppe von Monomeren a_{223}) sind Lactamgruppen enthaltende Monomere geeignet.

Diese enthalten eine Lactamgruppe der allgemeinen Formel

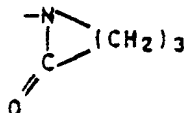


wobei R^3 eine verzweigte oder lineare Alkylengruppe mit 2 bis 15 C-Atomen darstellt.

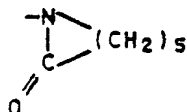
Nur stellvertretend seien hier β -Propiolactame (Azetidin-2-one) der allgemeinen Formel



wobei die Substituenten R^5 bis R^8 eine Alkylgruppe mit 1 bis 6 C-Atomen oder ein Wasserstoffatom sein können, genannt. Diese werden von R. Graf in Angew. Chem. 74 (1962), 523-530 und H. Bastian in Angew. Chem. 80 (1968), 304-312 beschrieben. Beispiele hierfür sind 3,3'-Dimethyl-3-propiolactam, 2-Pyrrolidone



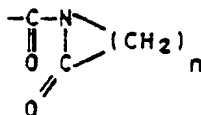
ϵ -Caprolactam



7-Önantholactam, 8-Capryllactam und 12 Laurinlactam, wie sie auch von H. Dachs, Angew. Chemie 74 (1962), 540-45 beschrieben werden.

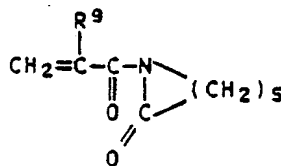
Von diesen werden 2-Pyrrolidone und ϵ -Caprolactame besonders bevorzugt.

Vorzugsweise sind die Lactamgruppen wie in



über eine Carbonylgruppe am Stickstoff in die entsprechenden Monomeren eingebaut.

Ein besonders bevorzugtes Beispiel hierfür ist N-(Meth)acryloyl- ϵ -Caprolactam



wobei R^9 ein Wasserstoffatom oder eine Methylgruppe ist.

Bevorzugte Monomere a_{223} sind Glycidylester der Acrylsäure und Methacrylsäure, Maleinsäureanhydrid, tert.-Butylacrylat, Fumarsäure und Maleinsäure.

Vorzugsweise wird die Pfropfhülle in Emulsion hergestellt, wie dies z.B. in der DE-PS 1 260 135, DE-OS 32 27 555, DE-OS 31 49 357, DE-OS 34 14 118 beschrieben ist.

Je nach den gewählten Bedingungen entsteht bei der Pfropfmischpolymerisation ein bestimmter Anteil an freien Copolymerisaten von Styrol bzw. substituierten Styrolderivaten und (Meth)Acrylnitril und gegebenenfalls Monomeren a_{223} .

Das Pfropfmischpolymerisat ($a_{21} + a_{22}$) weist im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße von 100 bis 1000 nm, im besonderen von 200 bis 700 nm (d_{50} -Gewichtsmittelwert) auf. Die Bedingungen bei der Herstellung des Elastomeren b_1) und bei der Pfropfung werden daher vorzugsweise so gewählt, daß Teilchengrößen in diesem Bereich resultieren. Maßnahmen hierzu sind bekannt und z.B. in der DE-PS 1 260 135 und der DE-OS 28 26 925 sowie in Journal of Applied Polymer Science, Vol. 9 (1965), S. 2929 bis

2938 beschrieben. Die Teilchenvergrößerung des Latex des Elastomeren kann z.B. mittels Agglomeration bewerkstelligt werden.

Zum Ppropfpolymerisat a_2 zählen im Rahmen dieser Erfindung auch die bei der Ppropfmischpolymerisation zur Herstellung der Komponente a_{22}) entstehenden freien, nicht gepfropften Homo- und Copolymerisate.

Nachstehend seien einige bevorzugte Ppropfpolymerisate angeführt:

$a_2/1$: 60 Gew.% Ppropfgrundlage a_{21}) aus

a_{211}) 98 Gew.% n-Butylacrylat und

a_{212}) 2 Gew.% Dihydrodicyclopentadienylacrylat und 40 Gew.% Ppropfhülle a_{22}) aus

a_{221}) 75 Gew.% Styrol und

a_{222}) 25 Gew.% Acrylnitril

$a_2/2$: Ppropfgrundlage wie bei $a_2/1$ mit 5 Gew.% einer ersten Ppropfhülle aus Styrol

und

35 Gew.% einer zweiten Ppropfstufe aus

a_{221}) 75 Gew.% Styrol und

a_{222}) 25 Gew.% Acrylnitril

$a_2/3$: Ppropfgrundlage wie bei $a_2/1$ mit 13 Gew.% einer ersten Ppropfstufe aus Styrol und 27 Gew.% einer zweiten Ppropfstufe aus Styrol und Acrylnitril im Gewichtsverhältnis 3:1

Als Komponente a_3) enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 10 bis 25, vorzugsweise 12 bis 20 Gew.% eines Copolymerisats aus

a_{31}) 55 bis 90, vorzugsweise 60 bis 90 und insbesondere 75 bis 90 Gew.% Styrol und/oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I und

a_{32}) 10 bis 45, vorzugsweise 10 bis 40 und insbesondere 10 bis 25 Gew.% Acrylnitril und/oder Methacrylnitril,

a_{33}) 0 bis 10 Gew.% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen.

Derartige Produkte können z.B. nach dem in den DE-AS 10 01 001 und DE-AS 10 03 436 beschriebenen Verfahren hergestellt werden. Auch im Handel sind solche Copolymere erhältlich. Vorzugsweise liegt der durch Lichtstreuung bestimmte Gewichtsmittelwert des Molekulargewichts im Bereich von 50.000 bis 500.000, insbesondere von 100.000 bis 250.000.

Bezüglich der Monomeren a_{33}) gilt das vorstehend für die Komponente a_{223}) Gesagte, worauf hier zur Vermeidung von Wiederholungen verwiesen wird.

Das Gewichtsverhältnis von $a_2:a_3$ liegt im Bereich von 1:2,5 bis 2,5:1, vorzugsweise von 1:2 bis 2:1 und insbesondere von 1:1,5 bis 1,5:1.

Wesentlich für die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Schlagzähigkeit der erfindungsgemäßen Formmassen ist es, daß der Gehalt der Komponente a_3) an Acrylnitril und/oder Methacrylnitril, bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a_3), um mindestens 5 Gew.% niedriger liegt als der Gehalt der Komponente a_{22}) an Acrylnitril und/oder Methacrylnitril (bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a_{22}).

Als Komponente B enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen 5 bis 50, insbesondere 7 bis 45 und besonders bevorzugt 10 bis 40 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Formmassen, an Glasfasern. Dabei handelt es sich um kommerziell erhältliche Produkte.

Diese haben in der Formmasse im allgemeinen eine mittlere Länge von 0,1 bis 0,5 mm, vorzugsweise von 0,1 bis 0,4 mm und einen Durchmesser im Bereich von 6 bis 20 μm . Besonders bevorzugt sind Glasfasern aus E-Glas. Zur Erzielung einer besseren Haftung können die Glasfasern mit Organosilanen, Epoxysilanen oder anderen Polymerüberzügen beschichtet sein.

Neben den Komponenten A) und B) können die erfindungsgemäßen Formmassen übliche Zusatzstoffe und Verarbeitungshilfsmittel enthalten.

Übliche Zusatzstoffe sind beispielsweise Stabilisatoren und Oxidationsverzögerer, Mittel gegen Wärmezersetzung und Zersetzung durch ultraviolettes Licht, Gleit- und Entformungsmittel, Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente, pulverförmige Füll- und Verstärkungsmittel und Weichmacher. Solche Zusatzstoffe werden in den üblichen wirksamen Mengen eingesetzt.

Die Stabilisatoren können den Massen in jedem Stadium der Herstellung der thermoplastischen Massen zugesetzt werden. Vorzugsweise werden die Stabilisatoren zu einem frühen Zeitpunkt zugesetzt, um zu verhindern, daß die Zersetzung bereits beginnt, bevor die Masse geschützt werden kann. Solche Stabilisa-

toren müssen mit der Masse verträglich sein.

Zu den Oxidationsverzögerern und Wärmestabilisatoren, die den thermoplastischen Massen gemäß der Erfindung zugesetzt werden können, gehören diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, wie Halogenide von Metallen der Gruppe I des periodischen Systems, z.B. Natrium-, Kalium-, Lithium-
 5 Halogenide in Verbindung mit Kupfer-(I)-Halogeniden, z.B. Chlorid, Bromid oder Jodid. Ferner sind geeignete Stabilisatoren sterisch gehinderte Phenole, Hydrochinone, verschiedene substituierte Vertreter dieser Gruppe um Kombinationen derselben in Konzentrationen bis 1 Gew.%, bezogen auf das Gewicht der Mischung.

Als UV-Stabilisatoren kann man ebenfalls diejenigen, die allgemein zu Polymeren zugesetzt werden, in
 10 Mengen bis zu 2,0 Gew.%, bezogen auf das Gesamtgewicht der Mischung verwenden. Beispiele für UV-Stabilisatoren sind verschiedene substituierte Resorcine, Salicylate, Benzotriazole, Benzophenone und dergleichen.

Geeignete Gleit- und Entformungsmittel, die z.B. in Mengen bis zu 1 Gew.% der thermoplastischen Masse zugesetzt werden, sind Stearinsäuren, Stearylalkohol, Stearinsäureester und -amide.

15 Ferner können zugesetzt werden organische Farbstoffe wie Nigrosin, Pigmente, z.B. Titandioxid, Cadmiumsulfid, Cadmiumsulfid-selenid, Phthalocyanine, Ultramarinblau oder Ruß.

Auch Keimbildungsmittel, wie Talkum, Calciumfluorid, Natriumphenylphosphinat, Aluminiumoxid oder feinteiliges Polytetrafluorethylen können in Mengen z.B. bis zu 5 Gew.%, bezogen auf die Masse, angewandt werden. Weichmacher, wie Phthalsäuredioctylester, Phthalsäuredibenzylester, Phthalsäurebutyl-
 20 benzylester, Kohlenwasserstofföle, N-(n-Butyl)benzolsulfonamid, o- und p-Toluolethylsulfonamid werden vorteilhaft in Mengen bis etwa 20 Gew.%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt. Färbemittel, wie Farbstoffe und Pigmente können in Mengen bis zu etwa 5 Gew.%, bezogen auf die Formmasse, zugesetzt werden.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen können hergestellt werden indem man die
 25 Komponenten a_1), a_2) und a_3) mischt, in einem Extruder aufschmilzt und die Glasfasern über einen Einlaß am Extruder zuführt. Derartige Verfahren sind an sich bekannt und in der Literatur beschrieben. Die Mischtemperaturen im Extruder liegen im allgemeinen im Bereich von 240 bis 300 °C.

Die erfindungsgemäßen Formmassen zeichnen sich durch eine gute Festigkeit, hohe Schlagzähigkeit und eine besonders gute Oberflächenstruktur der daraus hergestellten Formteile aus.

30

Beispiele 1 bis 10

Es wurden folgende Komponenten eingesetzt:

35 a_1 Polybutylenterephthalat mit einer Viskositätszahl von 108, bestimmt nach DIN 53 728, Teil 3

$a_2/1$ Ppropfpolymerisat aus 60 Gew.-Teilen einer Mischung aus

a_{211}) 98 Gew.% n-Butylacrylat und

a_{212}) 2 Gew.% Dihydrodicyclopentadienylacrylat als Ppropfgrundlage und 40 Gew.% einer Mi-
 schung aus

40 a_{221}) 75 Gew.% Styrol und

a_{222}) 25 Gew.% Acrylnitril als Ppropfauflage.

$a_2/2$ Ppropfpolymerisat aus 60 Gew.% einer Ppropfgrundlage wie bei $a_2/1$ und 40 Gew.% einer
 Ppropfauflage aus

45 a_{221}) 70 Gew.% Styrol und

a_{222}) 30 Gew.% Acrylnitril

$a_2/3$ Ppropfpolymerisat aus 60 Gew.% einer Ppropfgrundlage wie bei $a_2/1$ und 40 Gew.% einer
 Ppropfauflage aus

50 a_{221}) 80 Gew.% Styrol und

a_{222}) 20 Gew.% Acrylnitril

$a_3/1$ Copolymerisat aus

a_{31}) 81 Gew.% Styrol und

55 a_{32}) 19 Gew.% Acrylnitril

mit einer Viskositätszahl von 100, gemessen in 0,5 gew.%iger Lösung in Dimethylformamid (DMF) bei
 25 °C

a₃/2 Copolymerisat aus

a₃₁) 65 Gew.% Styrol und

a₃₂) 35 Gew.% Acrylnitril

mit einer Viskositätszahl von 80, gemessen wie bei a₃/1

B Glasfasern aus E-Glas

Die Komponenten a₁, a₂ und a₃ wurden gemischt, in einem Extruder aufgeschmolzen und die Glasfasern der Schmelze über den Extruder zugeführt. Die Extrusionstemperatur betrug 260 °C. Dann wurden die Massen in ein Wasserbad extrudiert, granuliert und getrocknet. Anschließend wurden ohne weitere Nachbehandlung auf einer Spritzgußmaschine Prüfkörper hergestellt.

Die mechanischen Eigenschaften wurden folgendermaßen bestimmt:

| | |
|----------------------------------|------------------------|
| E-Modul: | DIN 53 457 |
| Schlagzähigkeit a _n : | DIN 53 453 (bei 23 °C) |
| Kerbschlagzähigkeit: | DIN 53 453 (bei 23 °C) |

Die Zusammensetzungen der Formmassen und die Ergebnisse der Messungen sind in der Tabelle dargestellt.

Tabelle

| (alle Mengenangaben in Gew.%) | | | | | | | |
|-------------------------------|--------------------------|----------------------|----------------------|----|---------------------------|--------------------------------------|--|
| Bsp. | Zusammensetzung in Gew.% | | | | Elastizitätsmodul N/mm | Schlagzähigkeit kJ/m ² | Kerbschlagzähigkeit kJ/m ² |
| | a ₁ | a ₂ | a ₃ | B | | | |
| 1V | 49 | 11 a ₂ /1 | 10 a ₃ /2 | 30 | 9300 | 35 | 7,5 |
| 2V | 42 | 14 a ₂ /1 | 14 a ₃ /2 | 30 | 9300 | 34 | 8,0 |
| 3 | 49 | 11 a ₂ /1 | 11 a ₃ /1 | 30 | 9400 | 42 | 9,5 |
| 4 | 49 | 13 a ₂ /1 | 8 a ₃ /1 | 30 | 8600 | 45 | 10,5 |
| 5 | 49 | 11 a ₂ /2 | 10 a ₃ /1 | 30 | 9500 | 41 | 9,0 |
| 6V | 49 | 11 a ₂ /3 | 10 a ₃ /1 | 30 | 9400 | 33 | 7,0 |
| 7V | 42 | 14 a ₂ /3 | 14 a ₃ /1 | 30 | 9200 | 33 | 8,0 |
| 8 | 42 | 14 a ₂ /1 | 14 a ₃ /1 | 30 | 9400 | 40 | 10,0 |
| 9 | 42 | 18 a ₂ /1 | 10 a ₃ /1 | 30 | 8400 | 47 | 12,0 |
| 10 | 42 | 14 a ₂ /2 | 14 a ₃ /1 | 30 | 9400 | 41 | 10,5 |

V = Vergleichsversuch

Ansprüche

1. Thermoplastische Formmassen, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 45 bis 90 Gew.% einer Mischung aus

a₁) 50 bis 80 Gew.% eines Polyesters

a₂) 10 bis 25 Gew.% eines Pfropfpolymerisats aufgebaut aus

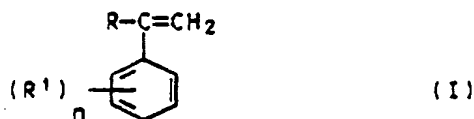
a₂₁) 50 bis 90 Gew.% einer Pfropfgrundlage aus einem kautschukelastischen Polymeren auf Basis von

a₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.% eines C₂-C₁₀-Alkylacrylats und

a₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.% eines polyfunktionellen Monomeren mit mindestens zwei olefinischen, nicht konjugierten Doppelbindungen

a₂₂) 10 bis 50 Gew.% einer Pfropfaufgabe aus

a₂₂₁) 50 bis 90 Gew.% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I



5

wobei R einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen, ein Wasserstoffatom oder ein Halogenatom und R¹ einen Alkylrest mit 1 bis 8 C-Atomen oder ein Halogenatom darstellen und n den Wert 0, 1, 2 oder 3 hat oder deren Mischungen und

a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen

10 a₂₂₃) 0 bis 10 Gew.% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen und

a₃) 10 bis 25 Gew.% eines Copolymerisats aus

a₃₁) 55 bis 90 Gew.% Styrol oder substituierten Styrolen der allgemeinen Formel I oder deren Mischungen und

15 a₃₂) 10 bis 45 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

a₃₃) 0 bis 10 Gew.% Monomeren mit Carboxyl-, Carboxylderivat-, Hydroxyl- oder Epoxygruppen und

B) 5 bis 50 Gew.% Glasfasern

mit der Maßgabe, daß der Anteil der Komponente a₃₂), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a₃ um mindestens 5 Gew.% niedriger ist als der Gewichtsanteil der Komponente a₂₂₂), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a₂₂).

2. Thermoplastische Formmassen nach Anspruch 1, enthaltend als wesentliche Komponenten

A) 55 bis 90 Gew.% einer Mischung aus

a₁) 50 bis 80 Gew.% Polyethylenterephthalat oder Polybutylenterephthalat oder deren Mischungen,

25 a₂) 10 bis 25 Gew.% Pfropfpolymerisat aus

a₂₁) 50 bis 90 Gew.% Pfropfgrundlage auf Basis von

a₂₁₁) 95 bis 99,9 Gew.% n-Butylacrylat und/oder 2-Ethylhexylacrylat und

a₂₁₂) 0,1 bis 5 Gew.% des difunktionellen Monomeren, und

a₂₂) 10 bis 50 Gew.% einer Pfropfaufgabe aus

30 a₂₂₁) 50 bis 90 Gew.% Styrol oder α-Methylstyrol oder deren Mischungen und

a₂₂₂) 10 bis 50 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen und

a₃) 10 bis 25 Gew.% eines Copolymerisats aus

a₃₁) 55 bis 90 Gew.% Styrol oder α-Methylstyrol oder deren Mischungen,

35 a₃₂) 10 bis 45 Gew.% Acrylnitril oder Methacrylnitril oder deren Mischungen,

und

B) 10 bis 40 Gew.% Glasfasern,

mit der Maßgabe, daß der Anteil der Komponente a₃₂), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a₃ um mindestens 5 Gew.% niedriger ist als der Gewichtsanteil der Komponente a₂₂₂), bezogen auf das Gesamtgewicht der Komponente a₂₂).

40 3. Verwendung der thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 zur Herstellung von Formkörpern und Formteilen.

4. Formkörper, erhältlich aus thermoplastischen Formmassen gemäß den Ansprüchen 1 und 2 als wesentliche Komponenten.

45

50

55

19



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

11 Veröffentlichungsnummer:

**0 310 978
A3**

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: 88116279.6

51 Int. Cl.⁵: C08L 67/02, C08K 7/14,
/(C08L67/02,51:04,25:12)

22 Anmeldetag: 01.10.88

30 Priorität: 07.10.87 DE 3733857

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.04.89 Patentblatt 89/15

84 Benannte Vertragsstaaten:
BE DE FR GB NL

88 Veröffentlichungstag des später veröffentlichten
Recherchenberichts: 25.07.90 Patentblatt 90/30

71 Anmelder: BASF Aktiengesellschaft
Carl-Bosch-Strasse 38
D-6700 Ludwigshafen(DE)

72 Erfinder: Lausberg, Dietrich, Dr.
Nachtigalstrasse 32a
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Seydl, Wolfgang, Dr.
Virchowstrasse 18
D-6712 Bobenheim-Roxheim(DE)
Erfinder: Knoll, Manfred
Pfrimmstrasse 1
D-6521 Wachenheim(DE)
Erfinder: Seiler, Erhard, Dr.
Erpolzheimer Strasse 1
D-6700 Ludwigshafen(DE)
Erfinder: Gutsche, Herbert
Koenigsberger Strasse 4
D-6711 Beindersheim(DE)
Erfinder: Kolm, Peter
Weinstrasse 153
D-6730 Neustadt(DE)

54 Glasfaserverstärkte thermoplastische Formmassen auf der Basis von Polyestern und Ppropfpolymerisaten.

57 Thermoplastische Formmassen auf der Basis von thermoplastischen Polyestern (a₁), Ppropfpolymerisaten mit Acrylatkautschuken als Ppropfgrundlage (a₂), Copolymeren aus vinylaromatischen Monomeren und Acrylnitril oder Methacrylnitril (a₃) und Glasfasern (B) zeigen besonders gute mechanische Eigenschaften, wenn der Gehalt an (Meth)acrylnitril in der Komponente a₃, bezogen auf das Gesamtgewicht von a₃ niedriger liegt als der Gehalt der Komponente a₂₂ an (Meth)acrylnitril.

EP 0 310 978 A3



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 6279

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | |
|--|---|---|---|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4) |
| X | FR-A-2 376 181 (BASF) * Patentansprüche 1-7 * ----- | 1-4 | C 08 L 67/02 C 08 K 7/14 // (C 08 L 67/02 C 08 L 51:04 C 08 L 25:12) |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4) |
| | | | C 08 L |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt | | | |
| Recherchenort DEN HAAG | | Abschlußdatum der Recherche 08-05-1990 | Prüfer DECOCKER L. |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE | | | |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument | |

EPO FORM 1503 03.82 (P0403)